Über

das Ditolylmethan aus Formaldehyd und Toluol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LAND BAT. MBL.

vorgelegt von

Hans Gross
aus Kulmbach.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 1910.

Erlangen 1910.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

174

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Geh. Hofrat Professor Dr. Luchs.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Theoretischer Teil.

Die von A. Baeyer[1]) aufgefundenen berühmten Darstellungsmethoden von höheren Kohlenwasserstoffen aus Aldehyden und aromatischen Benzolabkömmlingen durch Kondensation hatten schon vor beinahe 35 Jahren die Beziehungen einiger dieser Kohlenwasserstoffe zu Anthracenabkömmlingen ergeben. So teilen B. **7**. 1185; **7**. 1195 (1874) J. Weiler und O. Fischer die Synthese eines Methylanthracens aus Ditolylmethan, resp. -äthan mit. Gerade diese Methylanthracene und Methylanthrachinone haben im Laufe der Zeit eine immer grössere Bedeutung erlangt, seit es C. Liebermann[2]) und O. Fischer gelang, Methylanthracenabkömmlinge in der Chrysophansäure nachzuweisen und insbesondere bei Fortsetzung dieser Arbeiten C. Liebermann[3]) die Abkömmlinge des Methylanthrachinons in zahlreichen Pflanzenstoffen nachwies. Auf diese Verhältnisse hat erst kürzlich wieder O. Fischer[4]) aufmerksam gemacht und mich beauftragt, mit Rücksicht hierauf nochmals die alten Versuche aufzunehmen, weil noch immer einige Streitigkeiten in der Literatur herrschen, ob das ursprünglich von J. Weiler und O. Fischer synthetisch erhaltene Methylanthracen ein α- oder ein β-Derivat sei. Insbesondere wurde mir von Herrn Prof. Dr.

1) Ber. **6**. 220 (1873). **7**. 1190 (1874).
2) Ann. **183**. 163.
3) Ann. **212**. 34.
4) J. pr. 1909; **79**, 555—562.

O. Fischer die Aufgabe gestellt, nochmals das Ditolylmethan gründlich zu untersuchen, seine Darstellungsweise zu verbessern, die Nebenprodukte bei seiner Darstellung womöglich aufzuklären und namentlich den Übergang in Methylanthracen näher zu studieren.

Die erste Darstellung des Ditolylmethans (Dimethylphenylmethans) wurde von J. Weiler[1]) im Jahre 1874 ausgeführt. Er bediente sich dabei der von A. Baeyer[2]) zur Synthese des Diphenylmethans angegebenen Methode. Die diesbezügliche Vorschrift lautet: „Ein Gemenge von 25 g Methylal, 75 g Toluol und 300 g Eisessig wird mit einem Gemenge von gleichen Volumina Eisessig und konz. Schwefelsäure versetzt, bis sich der grössere Teil des Toluols als leichtere Schicht oben abgeschieden hat und alsdann 1 Stunde sich selbst überlassen. Zu der dunkelrot gefärbten Flüssigkeit gibt man im Laufe eines Tages eine Mischung von 900 g konz. Schwefelsäure und 300 g Eisessig, lässt die Masse nochmals stehen, giesst sie alsdann in Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit Äther durch und unterwirft das ätherische Extrakt der Destillation.“ Die Reaktion geht in der Weise vor sich, dass der freiwerdende Formaldehyd unter dem wasserentziehenden Einfluss der Schwefelsäure je zwei Toluolkerne zusammenschliesst.

$$2C_7H_8 + CH_2O = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

1) Ber. **7**, 1181 (1874).
2) Ber. **6**, 220 (1873).

Nach diesem Verfahren erhält man das Ditolylmethan in geringer Ausbeute als eine ölige Flüssigkeit, deren Eigenschaften Weiler folgendermassen beschreibt: „Farblose, schwach blauviolett fluoreszierende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit; sie siedet bei 290° (unk.), erstarrt nicht beim Abkühlen, auch nicht bei einer Temperatur von —15°, sondern wird dabei nur dickflüssig; mit Wasser ist sie nicht mischbar, in Äther leicht löslich."

K. Elbs und O. Wittig[1]) bekommen bei der Einwirkung von Aliminiumchlorid auf Chlorpikrin und Toluol unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel neben viel Tritolylmethan geringe Mengen von Ditolylmethan, das bei der Destillation zwischen 270°—290° übergeht. Der Gewinn an Ditolylmethan ist auch kein reichlicherer, wenn Chlorpikrin durch Chloroform ersetzt wird.

Durch Reduktion des nach der Friedel-Craftsschen Synthese aus Phosgen und Toluol gewonnenen Dimethylbenzophenons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor kamen E. Ador und A. A. Rilliet[2]) ebenfalls zu dem von Weiler beschriebenen Ditolylmethan, dessen Siedepunkt sie um einige Grade tiefer liegend finden. Durch mehrmalige Destillation können sie den Kohlenwasserstoff in Gestalt langer schmaler Prismen vom F. P. 22°—23° fest erhalten. Doch ermöglicht diese Methode keine ergiebige Gewinnung des Ditolylmethans.

Auch aus Chloroform und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde noch verschiedentlich[3]) das

1) Ber. **18**; 347 (1885).
2) Ber. **12**; 2302 (1879).
3) Bl. **43**; 50; Ber. **14**, 1531 (1881).

Dimethylphenylmethan gewonnen, aber nie in grösserer Menge.

Auf der vorzüglichen Wirkung des $AlCl_3$ zur Darstellung höherer Kohlenwasserstoffe beruht auch die von Friedel-Crafts und später von J. Lavaux[1]) ausgeführte Synthese des Ditolylmethans aus Methylenchlorid und Toluol. Je nach der Anwendung geringerer oder grösserer Mengen von $AlCl_3$ erhält man hiebei entweder mehr Ditolylmethan neben wenig Dimethylanthracen oder es bildet sich die Anthracenverbindung auf Kosten des Ditolylmethans im Überschuss.

In neuerer Zeit ist dann A. Nastjukowi[2]) mit einer Methode hervorgetreten, die gestatten soll, Ditolylmethan in reichlicherem Masse zu gewinnen. Er verwendet nämlich bei seiner Kondensation keinen Eisessig, sondern er erwärmt das Gemisch von Toluol, Formalin und konz. H_2SO_4 längere Zeit. Aber auch nach diesem Verfahren sind die Ausbeuten an dem erwünschten Produkt immerhin noch zu geringe, als dass diese Vorschrift für die vorteilhafte Gewinnung von Ditolylmethan geeignet wäre.

Da aber das Ditolylmethan das Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen meiner Arbeit bilden sollte, so war es für mich zunächst von grossem Interesse, eine Darstellungweise desselben zu finden, nach der man es auf bequemem Wege reichlich erhalten könnte.

Nachdem O. Fischer[3]) schon im Jahre 1874 ein Verfahren mitgeteilt hat, das Ditolyläthan durch Kondensation von Paraldehyd und Toluol bei Gegenwart von

1) Chem. Centralbl. 1905. I, 256.
2) Chem. Centralbl. 1909, I, 534.
3) Ber. 7, 1193 (1874).

konz. H_2SO_4 bei Kühlung und Umschütteln in bis vor kurzer Zeit unerreicht guter Ausbeute lieferte, folgte ich einer diesbezüglichen Anregung und suchte durch Modifikation der auf gleichem Prinzip beruhenden von Weiler angegebenen Darstellungsweise des Ditolylmethans zu meinem Ziele zu gelangen.

An stelle eines Gemisches von konz. Schwefelsäure und Eisessig verwandte ich [1]) mit Wasser verdünnte Säure von 73 % (sog. Schwefelsäuretrihydrat; d. 1. 652) und als weitere Verbesserung wurde das Reaktionsgemisch längere Zeit auf der Schüttelmaschine bei gewöhnlicher Temperatur kräftig durchgearbeitet. — Der Formaldehyd wurde in Gestalt von Methylal ($CH_2(OCH_3)_2$) oder Paraformaldehyd in den Toluolkern eingeführt. Die Anwendung des Formaldehydacetals für solche Zwecke empfiehlt schon Baeyer [2]).

Auf diese Weise wurden die nach dem früheren Verfahren stets auftretenden reichen Ausscheidungen von harzigen Nebenprodukten zum grössten Teil hintangehalten, so dass die Ausbeute an reinem Ditolylmethan wesentlich gesteigert wurde. Dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit vom Siedep. 291° bis 292° (unk.) und von schwach blauer Fluoreszens. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrt es zu kleinen farblosen Kristallen, die nach einigem Stehen auch bei Temperaturen von (— 3°) wieder schmelzen. Bringt man dieses Ditolylmethan mit konz. Schwefelsäure zusammen, so färbt sich dieselbe intensiv gelb, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet diese Farbe wieder.

Bei Anwendung von Paraformaldehyd an stelle

---

1) J. pr. 1909, Bd. **79**. 557.
2) Ber. **6**, 221 (1873).

von Methylal waren die Ausbeuten an Ditolylmethan stets etwas grössere, obwohl die Reaktionsmasse stärker verschmiert.

Ausser diesen reichlichen Mengen von Ditolylmethan, welche man nach der angegebenen Methode gewinnt, erhält man noch Kohlenwasserstoffe, welche als salbenförmige, grünlichbraune Masse nach dem Abdestillieren des Ditolylmethans bei einer Temp. von 310° im Fraktionskolben zurückbleiben. Dieselben scheinen analog zu sein den von Zinke [1]) und Baeyer [2]) beschriebenen Kohlenwasserstoffen, erhalten bei der Darstellung des Diphenylmethans.

Dieses grünlichbraune, harzartige Produkt nimmt bei langem Stehen an der Luft immer festere Konsistenz an und wird schliesslich ganz zäh und teerartig strengflüssig. Da es sich in so grossen Mengen nebenher bildet — man erhält davon fast ebensoviel wie reines Ditolylmethan — schien seine nähere Untersuchung und genaue Bestimmung nicht uninteressant. Andererseits steht aber die reiche Bildung dieser höheren Kohlenwasserstoffe einer noch grösseren Ausbeute an Ditolylmethan im Wege, weshalb Versuche angestellt wurden, um ihre Entstehung möglichst hintanzuhalten.

Zu diesem letzteren Zwecke kondensierte ich Formaldehyd zunächst mit einem grossen Überschuss von Toluol, das als Verdünnungsmittel die Bildung der harzigen Nebenprodukte verhindern sollte. Da man auch hiebei in gleicher Weise diese höher siedenden Anteile erhielt, wurde Formaldehyd mit Toluol und Schwefelsäuretrihydrat und bei einem anderen Versuch mit konz.

---

1) Ann. **159**. 375.

2 Ber. **6**. 220 (1873).

Schwefelsäure bei einer Temp. von —15° unter kräftigem Umrühren mittels eines Rührwerks miteinander in Reaktion gebracht. Auch hiebei entstanden neben dem Ditolylmethan die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe in nahezu gleichgrosser Menge wie das Ditolylmethan selbst, jedoch beide nicht in derselben guten Ausbeute wie bei der Kondensation von Toluol, Formaldehyd und Schwefelsäure + $2H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Anwendung von 73 %iger Schwefelsäure unter starker Abkühlung erhielt man viel unverändertes Toluol zurück, ein Zeichen, dass die Reaktion nicht eine durchgreifende war; wendete man konz. Schwefelsäure bei starker Kühlung an, so schieden sich schon während des Umrührens nicht zu identifizierende Harzflocken in ganz kolossalen Mengen ab.

Bei der Untersuchung und Analysierung des oben angeführten bei der Gewinnung des Ditolylmethans als Rückstand erhaltenen harzigen schmutziggrünen Nebenprodukts beobachtete ich folgende Gesichtspunkte:

Da dasselbe auch nach langem Stehen bei Winterkälte keine oder nur eine sehr geringe Abscheidung von Kristallen erkennen liess, wurde es der trockenen Destillation unterworfen. Beim Destillieren an der Luft aus einem Fraktionskolben erhält man bei Temperaturen über 350° zum Teil farblose, blau fluoreszierende, zum Teil grün gefärbte Öle von grüner Fluoreszenz; bei sehr hohen Temperaturen verdichten sich im Halse des Destillationsgefässes die grünlichen Dämpfe zu gelblichen Kristallen.

Ausser diesen Kristallen konnten auf diesem Wege keine einheitlichen Produkte gewonnen werden — (der Quecksilberfaden des Thermometers steigt beim Fraktionieren ständig höher ohne bei einer bestimmten Tem-

peratur länger zu verweilen). Deshalb destillierte ich einen anderen Teil dieses Nebenproduktes im Vakuum bei 10—12 mm Druck. Starkes Stossen und ständiges Überschlagen der Flüssigkeit erschwert hiebei die scharfe Trennung und gute Reinigung der einzelnen Fraktionen ganz bedeutend. Nach langwierigem Arbeiten konnte so ein unter 12 mm Druck bei 247°—255° übergehendes Öl von blauer Fluoreszenz rein erhalten werden, welches sich bei der Analyse als ein Polymerisationsprodukt des Ditolylmethans erwies. — Die übrigen gewonnenen Fraktionen zeigten den für eine genauere Untersuchung nötigen einheitlichen Charakter nicht.

Die Kristalle konnten nach umständlicher Reinigung schliesslich durch Sublimation als farblose Blättchen von grüner Fluoreszens vom F. P. 203° (unk.) erhalten werden. Sie sind identisch mit β-Methylanthracen, was durch Analyse, sowie durch Überführen in β-Methylanthrachinon erkannt wurde.

Beim Fraktionieren im Vakuum bildet sich kein β-Methylanthracen; in diesem Falle gehen bei gesteigerter Temp. nur farblose Dämpfe über, die sich in der Vorlage nicht kondensieren lassen.

Die Bildung dieser hochsiedenden Kohlenwasserstoffe kann nun derart vor sich gehen, dass auf bereits entstandenes Ditolylmethan Formaldehyd weiter kondensierend einwirkt. Ist diese Annahme richtig, so muss man zu den gleichen Produkten gelangen, wenn man Ditolylmethan mit Formaldehyd bei Gegenwart der entsprechend gewählten Schwefelsäure zusammenbringt. Angestellte diesbezügliche Versuche ergaben allerdings Öle und feste Kristalle, die nach ihrem Geruch, Aussehen und allmählichem Kristallinischwerden identisch zu sein scheinen mit den harzigen Nebenprodukten, die

man bei der Kondensation von Toluol mit Formaldehyd unter ähnlichen Bedingungen erhält. Trotzdem aber die Versuchsbedingungen mehrfach geändert wurden, bekam ich doch stets sehr geringe Ausbeuten an diesen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, so dass nicht angenommen werden kann, dass die Entstehung der hochsiedenden Fraktionen bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Toluol allein auf den weiterkondensierenden Einfluss des Formaldehyds auf bereits gebildetes Ditolylmethan zurückzuführen ist. Wahrscheinlich hat man es hiebei mit Polymerisationsvorgängen zu tun, bei denen die hohe Temperatur die ausschlaggebende Rolle spielt.

Die guten Ausbeuten, die man bei der Verwendung verdünnter Schwefelsäure zur Kondensation von Toluol mit Formaldehyd bei gleichzeitigem gutem Durchschütteln der Reaktionsmasse erhalten hatte, gaben in der Folge Veranlassung zu weiteren analogen Kondensationsversuchen mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration.

So wurde zunächst angestrebt, die von A. Baeyer[1]) ausgeführte Darstellungsmethode von Diphenylmethan dadurch zu verbessern, dass an stelle von konz. Schwefelsäure verschiedentlich verdünnte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel beim Zusammenbringen von Benzol mit Formaldehyd verwendet wurde.

Auch die Kondensation von Toluol mit Paraldehyd und Schwefelsäuredi- und -trihydrat zu dem von O. Fischer[2]) zuerst dargestellten Ditolyläthan wurde einer näheren Untersuchung unterzogen.

---

1) Ber. **6**. 220 (1873).

2) Ber. **7**. 1195 (1874), **8**. 675 (1875).

Besonders interessant erschien dann auch die Einwirkung von orthoameisensaurem Äthylester auf Benzol unter ähnlichen Versuchsbedingungen zu sein, da man auf diese Weise das so bekannte Triphenylmethan gewinnen könnte. $HC(OC_2H_5)_3 + 3C_6H_6 = 3C_2H_5OH + HC(C_6H_5)_3$.

Schliesslich wurde auch noch Thioformaldehyd mit Benzol durch verdünnte Schwefelsäure zu kondensieren versucht.

Alle diese Methoden führten jedoch — mit einer Ausnahme — nicht zu dem gewünschten Erfolg. Ich erhielt zwar Diphenylmethan, Triphenylmethan, aber die Ergiebigkeit an diesen Kohlenwasserstoffen war keine befriedigende. — Nur Ditolyläthan konnte ich auf diese Weise in guter Ausbeute erhalten. — Die Reaktion trat beim Benzol entweder nur teilweise ein — wie an zurückgewonnenem Ausgangsmaterial ersehen wurde — oder stark auftretende Harzbildung machte eine vorteilhafte Darstellung dieser Verbindungen unmöglich.

Thioformaldehyd, wahrscheinlicher aber bei der Reaktion frei werdender Schwefelwasserstoff wirkt nur reduzierend auf die angewandte Schwefelsäure.

Die Versuche zeigten demnach, dass für jede Kondensation mit Schwefelsäure jeweils eigene Bedingungen richtig gewählt werden müssen. Temperatur, Konzentration der Säure, Umschütteln der Flüssigkeit sind hiebei wichtige Faktoren. (Versuche, bei denen das Reaktionsgemisch erwärmt wurde, wurden noch nicht ausgeführt.)

Es war auch naheliegend, an stelle von Schwefelsäure bei der Einwirkung von Toluol auf Formaldehyd Dimethylsulfat als wasserentziehendes Mittel zu ver-

wenden, da dieses wegen seiner langsameren Wirksamkeit sich hiezu ganz besonders eignen müsste. Bei angestellten Versuchen machte ich jedoch die Erfahrung, dass Dimethylsulfat weder in der Kälte noch beim Erwärmen genügende Kraft besitzt, um das Toluol mit dem Formaldehyd in Reaktion zu setzen.

Nachdem J. Weiler[1]) und gemeinschaftlich mit ihm O. Fischer[2]) gefunden hatten, dass beim Durchleiten durch glühende Röhren Ditolylmethan, bzw. Ditolyläthan in Methylanthracen übergeführt wird, folgte ich den Angaben beider Forscher und stellte aus Ditolylmethan diesen Anthracenabkömmling dar. Da mir das Ausgangsmaterial reichlicher zur Verfügung stand, konnte ich dabei die zwecks guter Ausbeute einzuhaltenden Bedingungen, sowie die entstehenden Nebenprodukte genauer untersuchen.

Im Gegensatz zu Ditolyläthan, das beim Durchleiten durch eine glühende, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre nur Methylanthracen liefert, bildet sich bei gleicher Behandlung des Ditolylmethans neben Methylanthracen auch in geringer Menge Anthracen. Das Methylanthracen erhält man so in den bekannten farblosen, schwach grünlich irisierenden Blättchen vom F. P. 203° (unk.). Dass man es hiebei mit dem Betaderivat des Methylanthracens zu tun hat, hat erst jüngst O. Fischer[3]) in überzeugender Weise dargetan. — Dieses β-Methylanthracen ist identisch mit dem von Liebermann[4]) aus Chrysarobin dargestellten Kohlen-

1) Ber. **7**. 1181 (1874).
2) Ber. **7**. 1195 (1874).
3) J. pr. 1909; **79**. 555—563.
4) Ann. **212**. 34.

wasserstoffe und dem von W. Hammerschlag[1]) erhaltenen technischem Methylanthracen, wahrscheinlich auch mit den Methylanthracenen, die man aus Emodin, Chrysophansäure und p-Toluylbenzoësäure gewinnen kann.

Bei der Nitrierung des Ditolylmethans mit rauchender Salpetersäure erhielt ich das schon von J. Weiler[2]) beschriebene Dinitroditolylmethan von den angegebenen Eigenschaften, fand aber, dass der Schmelzpunkt dieses Körpers um einige Grade höher liegt, als obiger Forscher vermerkt, nämlich bei 169—170° (unk.). Allerdings ergibt sich dieser höhere Schmelzpunkt erst dann, wenn man einigemale das nitrierte Produkt aus Eisessig umkristallisiert und die Kristalle der Mutterlauge stets vernachlässigt. Es konnte nämlich auch ein um ca. 15° tiefer schmelzendes Nitroprodukt (vermutlich ein Isomeres) nachgewiesen werden, das schwer von dem eigentlichen in Hauptmenge entstehenden Nitrokörper zu trennen ist und bei Einmischung die Depression im Weiler'schen Produkt bedingen kann.

Mich beschäftigte nun des weitern die Untersuchung über die Konstitution dieses so erhaltenen Dinitroditolylmethans. Die Nitrogruppe kann hiebei ebensowohl in o-Stellung zum Methankohlenwasserstoff eintreten, als auch kann sie in o-Stellung zur Methylgruppe eingreifen. Einen Aufschluss hierüber gibt ein Vergleich des Weiler'schen Ditolylmethanderivates mit dem von H. Weil[3]) in einem Patent beschriebenen und auf anderem Wege dargestellten Dinitroditolylmethans. Weil kondensiert

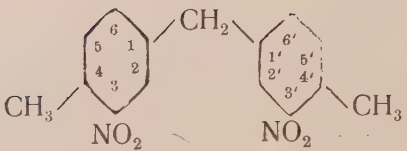
1) Ber. **11**. 82 (1878).

2) Ber. **7**. 1185 (1874).

3) Patent der Farbenfabriken Baeyer & Co. Elberfeld D. R. P. 67001. Frdl. III. 76.

nämlich o-Nitrotoluol mit Formaldehyd und konz. H_2SO_4 und gelangt dadurch zu einem Dinitroditolylmethan vom Schmelzpunkt 170°, denselben, den auch das Weiler-sche Produkt zeigt. Stellt man beide Nitrokohlenwasserstoffe nebeneinander, so sieht man, dass sie identische Körper darstellen, denn sie zeigen gleiche Kristallform, gleiche Löslichkeitsverhältnisse und ein Mischpröbchen beider ergibt keine Änderung im Schmelzpunkte. Diese Identität erstreckt sich auch auf ihre Abkömmlinge, indem die Diamino- und Diacetylverbindungen derselben jeweils die gleichen charakterisierenden Eigenschaften aufweisen. Sie haben gleichen Habitus, schmelzen bei derselben Temperatur, lösen sich in den gleichen Reagenzien und lassen bei Vermischen der gleichartigen Produkte keine Depression der bezüglichen Schmelzpunkte ersehen.

Bei dem durch Kondensation von o-Nitrotoluol mit Formaldehyd zustandegekommenen Dinitroditolylmethan steht nun die Nitrogruppe in o-Stellung zum Methyl, denn es ist kein Grund ersichtlich, dass diese von Anfang an gegebene Anordnung bei der Reaktion eine Änderung erleiden sollte, zumal hohe Temperaturen, die eine Wanderung der Gruppen im Molekül bedingen könnten, hier ausser Frage kommen. Da mit diesem Körper das Weiler'sche Dinitroditolylmethan identisch ist, so muss auch bei diesem die Nitrogruppe in o-Stellung zum Methyl Platz greifen. Wir erhalten demnach für beide Dinitroditolylmethane folgende gemeinsame Konstitutionsformel:



3,3′ Dinitro- 4,4′ ditolylmethan.

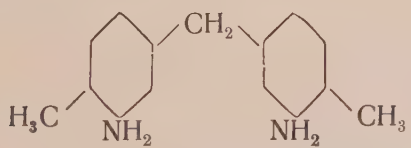
Dass bei derartigen Kondensationen der Formaldehydrest die m-Stellung zur Nitrogruppe einnimmt, finden wir bei der Einwirkung von Formaldehyd auf verschiedene andere Nitrokohlenwasserstoffe wieder. Kondensiert man p-Nitrotoluol mit Ameisenaldehyd, so steht in dem so erhältlichen Dinitroditolylmethan die Nitrogruppe zum Formaldehyd in m-Stellung, wie Weil[1]) mitteilt. Er vermochte nämlich das durch Reduktion aus diesem Körper entstehende Amin selbst durch 36-stündiges Erhitzen mit Salzsäure nicht in ein Acridinderivat überzuführen, was möglich sein müsste, wenn die Aminogruppe in nächster Nähe des Formaldehydrestes sässe. Einen ähnlichen Versuch konnte ich mit dem 3,3′ Dinitro-4,4′ Ditolylmethan nicht ausführen, da die Reduktion desselben zum Amin nur schwierig gelingt. — Auch bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrobenzol, o- und p-Nitrophenol tritt der Formaldehydrest nach den Angaben Schöpfs[2]) in m-Stellung zur Nitrogruppe.

Nitrobenzol zeigt eine geringe Fähigkeit mit Formaldehyd sich zu kondensieren, wohl infolge der stark sauren Nitrogruppe[2]); denn verwendet man an stelle des Nitrokohlenwasserstoffes die Benzoësäure mit der viel schwächer negativen Carboxylgruppe, so zeigt diese schon ein viel grösseres Kondensationsvermögen. Die gleiche

1) Ber. **27**; 3315 (1894).
2) Ber. **27**; 2323 (1894).

Wahrnehmung kann man machen, wenn der saure Charakter der Nitrogruppe durch Einführung eines basischen Radikals - wie OH — eine Abschwächung erfährt; o- und p-Nitrophenol, auch die Nitrophenetole, geben leicht mit Formaldehyd Kondensationsprodukte[1]). Auch die Methylgruppe vermag die saure Wirkung des Nitrobenzols herabzusetzen und damit die Neigung desselben, sich mit Formaldehyd zu kondensieren, zu steigern. Wie zu erwarten, verläuft deshalb die Kondensation von p-Nitrotoluol[1]) und — wie auch ich beobachten konnte — auch die des o-Nitrotoluols mit Paraformaldehyd völlig glatt, wenn auch der Verlauf der Reaktion nur allmählich sich gestaltet. Je länger die Komponenten sich miteinander in Berührung befinden, um so grösser wird die Ausbeute an Dinitroditolylmethan.

Von den Dinitroverbindungen kommt man zu den entsprechenden Diaminoditolylmethanen durch Reduktion derselben mittels Zinn und Salzsäure. Man erhält sie als farblose glänzende Nädelchen, die sich an der Luft schwach rosa färben; sie zeigen den F. P. $72^0 — 74^0$. Ihre Gewinnung ist aber auf diesem Wege keine gute, da die Ausscheidung des Zinns mit Schwierigkeiten verknüpft ist; auch besitzen sie nur geringes Kristallisationsvermögen. Als Derivate der 3,3′ Dinitro-4,4′ Ditolylmethane besitzen sie nachfolgende Konstitutionsformel:



3,3′ Diamino-4,4′ ditolylmethan.

1) Ber. **27**, 3315 (1894).

Ähnliche isomere Diamidoditolylmethane finden sich in der Literatur eine ganze Reihe verzeichnet. Teils der Vollständigkeit halber, teils um Anhaltspunkte für einen Vergleich zu gewinnen, will ich dieselben hier anführen.

6,6′ Diamino-3,3′ ditolylmethan [1]), dargestellt durch Reduktion des durch Kondensation von p-Nitrotoluol mit Formaldehyd erhaltenen Dinitroditolylmethans. F. P. 98°—100°.

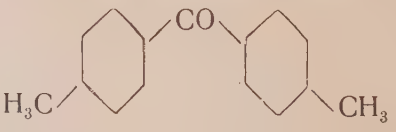
4,4′ Diamino-3,3′ ditolylmethan [2]), aus Methylendi-orthotolyldiimid und salzsaurem o-Toluidin beim Erhitzen erhalten; die Acetylverbindung schmilzt bei 198°.

6,6′ Diamino-3,3′ ditolylmethan [3]), analog aus Methylen-di-p-tolyldiimid und salzs. Paratoluidin erhältlich. F. P. 92°.

4,4′ Diamino-3,3′ dimethylphenylmethan, aus Anhydroformaldehydanilin und o-Toluidin (H. F.; D. R. P. 55565; Frdl. II, 55; III, 68); ebenso aus 1^1-p-Toluidin-4-Aminoxylol und o-Toluidin durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure (H. F.; D. R. P. 107718; C. 1900, I, 1110); F. P. 149°.

4,6′ Diamino-3,3′ dimethylphenylmethan aus 1^1-p-Toluidin-6-Aminoxylol und o-Toluidinchlorhydrat (H. F.; D. R. P. 107718; C. 1900, I, 1110); F. P. 89°.

Bei der Oxydation des Ditolylmethans erhielt ich das in der Literatur schon mehrfach beschriebene Di-p-ditolylketon von den bekannten Eigenschaften.



1) Ber. **27**, 3315 (1894).
2 Ber. **27**, 1811.
3) Ber. **27**, 1812.

Es bildet aus Alkohol kristallisiert schöne rhombische, farblose Prismen, die bei 93°—94° schmelzen.

Es wäre für mich von Wichtigkeit gewesen, diesen Kohlenwasserstoff ergiebig aus Ditolylmethan darstellen zu können, da es nicht ausgeschlossen ist, dass bei der Oxydation des Weiler'schen Ditolylmethans neben dem bekannten noch ein isomeres Keton sich bildet. Aber trotzdem verschiedene Oxydationsmittel unter geänderten Bedingungen angewandt wurden, konnte es nicht gelingen, die nötige gute Ausbeute an Dimethylbenzophenon zu bekommen. Es entstehen hiebei immer neben dem Keton die Toluylbenzoësäure und die Benzophenondicarbonsäure und zwar um so reichlicher, je energischer oxydiert wird, während bei zu schwacher Oxydation viel Ditolylmethan unverändert bleibt.

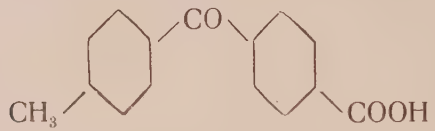
Weiler[1]) hat dieses Di-p-tolylketon zuerst erhalten bei der Oxydation von Ditolylmethan mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure; als F. P. gibt er 95° an. Zu demselben Kohlenwasserstoff gelangte O. Fischer[2]), als er das Ditolyläthan einer ähnlichen Behandlung unterwarf und Hepp[3]) stellte es aus Ditolyläthylen auf demselben Wege dar. Letztere Forscher finden den F. P. zu 94°.

Aus Toluol, Phosgen und $AlCl_3$ erhielten Ador und Crafts[4]) ein Ditolylketon, das mit dem Weiler'schen Dimethylbenzophenon identisch ist, nur liegt der F. P. um 2° tiefer. — Den gleichen Schmelzpunkt für p-Ditolylketon findet Elbs[5]), der die Ador-Crafts'sche

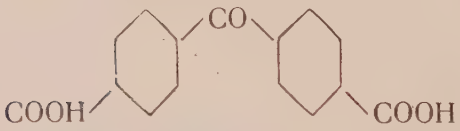
1) Ber. **7**. 1183 (1874).
2) Ber. **7**. 1195.
3) Ber. **7**; 1414.
4) Ber. **10**, 2174 (1877).
5) J. pr. [2], 35; 466.

Darstellungsweise etwas modifiziert. — Auch Fuchs [1]) erhielt bereits das p-Ditolylketon und zwar durch Destillation des Kalksalzes der p-Toluylbenzoësäure; eine nähere Beschreibung desselben gibt er jedoch nicht.

p-Toluyl-p-benzoësäure [2]) und p,p'-Benzophenondicarbonsäure [2]), die bei der Oxydation des Ditolylmethans, -äthans gleichzeitig mit entstehen, können durch Sublimation gereinigt werden und geben dabei schöne wollförmige kleine Kristalle. Eine scharfe Trennung beider Säuren konnte nicht durchgeführt werden.



p-Toluyl-p-benzoësäure



p,p' Benzophenondicarbonsäure.

Oxydiert man das Dinitroditolylmethan, so entsteht ein Dinitroditolylketon vom F. P. 142°—146°, das schwer rein darzustellen ist. Auffallend ist hiebei, dass das Keton einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt, als der Kohlenwasserstoff, aus dem es gewonnen wurde. Vermutlich das gleiche Keton hat Errar [3]) erhalten beim Eintragen von Ditolylketon in rauchende Salpetersäure

---

1) Ber. **6**. 1255 (1873).
2) Ber. **7**. 1184; **7**, 1195 (1874).
Ber. **10**, 2175 (1877).
Ann. 312, 92.
3) Gaz. chim. **21**. 99.

und Lange-Zufall[1]) durch Behandlung von Ditolylchloräthylen mit rauchender Salpetersäure.

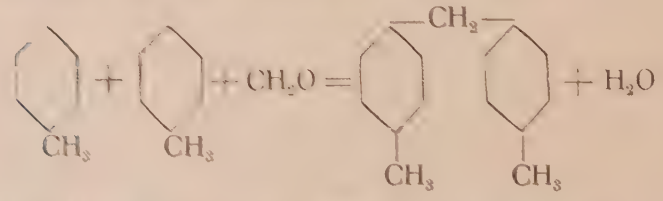
Zu bemerken wäre noch, dass bei der Kondensation von o-Nitrotoluol mit Paraformaldehyd und konz. H_2SO_4 ausser dem bei 170° schmelzenden Dinitroditolylmethan noch ein isomeres Dinitroditolylmethan vom F. P. 100—102° in der Mutterlauge des als Kristallisiermittel benützten Eisessigs gefunden wurde. Dasselbe bildet sich anscheinend reichlicher, wenn man zur Kondensation viel überschüssigen Paraformaldehyd verwendet und das Gemisch lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt.

1) Ann. 271. 6.

Praktischer Teil.

Darstellung von Ditolylmethan.

Die Darstellung erfolgt analog dem von Weiler angegebenen Verfahren durch Kondensation von Toluol mit Formaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure. Die verbessernden Abänderungen sind schon im theoretischen Teil dieser Arbeit angegeben worden.



Das hiebei verwendete Toluol wurde vor dem Gebrauche nochmals rektifiziert und alles bei 108°—111° Übergehende als zu den Versuchen geeignet in Anwendung gebracht.

Das Schwefelsäuretrihydrat besitzt die Dichte 1.652 und enthält 73% Säure; um sie rasch zu bereiten, gibt man zu je 100 Teilen Wasser je 280 Tl. konz. Schwefelsäure und lässt erkalten.

Kondensation von Toluol, Methylal und Schwefelsäuretrihydrat ($H_2SO_4 + 2H_2O$).

Angewandt wurden im ganzen 5 kg Schwefelsäure, 300 g Toluol und 100 g Methylal.

Zu je 1 kg erkalteter Schwefelsäure von 73 % werden je 60 g Toluol hinzugegeben und in das Gemisch in kleinen Mengen und unter stetigem Schütteln je 20 g Methylal ohne Abkühlung eingetragen. Die Temperatur hält sich zwischen 10°—15°.

Der Beginn der Reaktion gibt sich durch den auftretenden Geruch des Formaldehyds zu erkennen. Die Flüssigkeit färbt sich langsam rosa und wird schliesslich rotviolett.

Je $2^1/_2$ kg des Gemisches werden nun mit der Schüttelmaschine $1^1/_2$ Stunden lang kräftig durchgearbeitet; dabei nimmt die Flüssigkeit eine tief dunkelviolette Farbe an und wird dickflüssiger. Gasdruck im Innern der Flasche ist nicht zu beobachten. Lässt man einige Zeit ruhig stehen, so trennt sich die violettrote Masse in zwei deutlich von einander unterscheidbare Schichten, einer wässrigen schmutziggrünen Flüssigkeit und einem obenauf schwimmenden tief dunkel violettrot gefärbten Öle. — Der Geruch des Formaldehyds ist noch wahrnehmbar. — Mitunter jedoch erhält man eine dickliche milchige Emulsion, die aber nach Zugabe von Toluol nach längerem Stehen ebenfalls sich in zwei gut zu unterscheidende Schichten absetzt.

Zur besseren Trennung der Schichten wird zweckmässig das Ganze nach Zusatz von Äther 12 Stunden sich selbst überlassen.

Nun wird die Schwefelsäure abgehebert, zum Schlusse im Scheidetrichter abgelassen. Das zurückbleibende Öl wird mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, mit wenig verdünnter Natronlauge neutralisiert, mit Äther verdünnt und mit Ätzkali scharf getrocknet. Hiebei setzen sich die stets vorhandenen Verunreinigungen gut ab — verharzte Produkte lassen sich nicht

erkennen; nach dem Abfiltrieren erhält man ein klares rotbraunes Öl von grünlicher Fluoreszens.

[Wäscht man, wie oben angegeben, das Öl zur Befreiung von der Schwefelsäure mit zu viel Wasser, so findet leicht zwischen Ditolylmethan und Wasser eine Verschiebung des spezifischen Gewichtes statt; beide mischen sich und die Trennung der Schichten erfolgt nur äusserst langsam. In diesem Falle bewirkt Zusatz von viel Alkohol und Äther eine gute Abscheidung des Öles aus der Emulsion. — Sollte das mit Ätzkali gut getrocknete Öl beim Filtrieren nur langsam durch das Filter gehen, so verdünne man mit viel Äther.]

Zur Entfernung von Äther, Alkohol, unverändertem Toluol wird das rotbraune Öl im Ölbade auf 160—170° erhitzt und der Rest fraktioniert. Das rohe, zwischen 285°—310° übergehende Ditolylmethan wird für sich aufgefangen. Als Rückstand ergibt sich ein grünlichbraunes, dickes, klebriges Öl, das beim Erkalten allmählich salbenartig erstarrt, mitunter auch geringe Anteile einer hellbraunen festen Masse absetzt.

Unterwirft man das rohe Ditolylmethan einer nochmaligen Destillation, so geht die Hauptmenge an reinem Ditolylmethan zwischen 290—292° über. Dasselbe zeigt sich als eine farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit von schwach blauer Fluoreszens. Kühlt man es mit flüssiger Luft ab, so erstarrt es kristallinisch, wird jedoch bei höherer Temperatur alsbald wieder flüssig. Fügt man zu dem so dargestellten Ditolylmethan konz. Schwefelsäure, so erhält man ein gelb gefärbtes Gemisch, das beim Verdünnen mit Wasser diese Farbe wieder verliert.

Nach diesem Verfahren bekommt man aus den

angewandten 100 g Methylal ca. 110 g Ditolylmethan und ca. 100 g Nebenprodukte.

Die weitere Untersuchung dieses harzigen Rückstandes findet sich im späteren Teil der Arbeit beschrieben.

Kondensation von Toluol, Paraformaldehyd und Schwefelsäuretrihydrat.

In diesem Falle wird zur Darstellung des Ditolylmethans auf je 20 g Paraformaldehyd je 70 g Toluol gegeben und 1 kg Schwefelsäure als Kondensationsmittel angewandt. Sonst gestaltet sich das Verfahren analog dem vorher beschriebenen.

Der so gut wie möglich zerstossene Paraformaldehyd wird zu dem Gemisch von Toluol + H_2SO_4 unter gutem Schütteln portionenweise gegeben und nach 20 Minuten die rotviolette Mischung $1^1/_2$ Stunden lang mit der Maschine durchgeschüttelt. Auch hier trennt sich nach 12stündigem Stehen das Öl gut von der Säure, doch treten in der Flüssigkeit braunschwarze Harzflocken auf, die beim späteren Neutralisieren mit NaOH stark verschmieren und das Filtrieren auch auf Zusatz von viel Äther sehr erschweren.

Die Ausbeute an Ditolylmethan ist aber eine bessere, als wenn man Methylal zur Einführung des Formaldehyds benutzt. Aus 100 g Paraformaldehyd erhielt ich ca. 120 g Ditolylmethan und sehr viel Nebenprodukte, mindestens ebenfalls 120 g.

Folgende 3 Versuche wurden angestellt, um zu prüfen, ob die Bildung dieser harzigen Nebenprodukte, die die Ausbeute an Ditolylmethan beeinträchtigen, nicht dadurch verhindert werden kann, dass man den Form-

aldehyd unter guter Kühlung auf das Toluol bei energischem Umrühren der Reaktionsmasse einwirken lässt.

Kondensation von Toluol, Paraformaldehyd Schwefelsäuretrihydrat bei einer Temperatur von (— 15°).

Angewandt: 100 g Toluol, 25 g Paraformaldehyd, 1 kg H_2SO_4 von 73 %.

Das Toluol wird zur Schwefelsäure gebracht, das Gemisch mit einer guten Kältemischung auf (— 15°) abgekühlt und mittels eines mit einem Motor betriebenen Rührwerks stetig durchgerührt. Im Verlauf einer halben Stunde sind die 25 g Paraformaldehyd eingetragen, das Thermometer zeigt 15—16° Kälte an. Die Masse wird nun weitere 3 Stunden lang fleissig durchgerührt, wobei die Temp. langsam bis — 10° steigt.

Nach dieser Zeit zeigt das Gemisch eine gelbliche Farbe; der Formaldehyd ist am Geruche noch zu erkennen. Man lässt über Nacht stehen und giesst das schwach rotviolette Gemisch zur besseren Trennung der einzelnen Schichten in Wasser. An der Oberfläche sammelt sich langsam ein schwach violett gefärbtes Öl an; in der wässrigen Flüssigkeit bemerkt man gelbe flockige Harzbildungen in geringer Menge.

Das Öl wird nach den früheren Angaben weiter behandelt; man gewinnt aus ihm neben viel unverändertem Toluol ca. 8 g Ditolylmethan und ungefähr 10 g harziges Nebenprodukt, welches dem Aussehen nach aus den gleichen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu bestehen scheint wie die bei der Darstellung des Ditolylmethans bei gewöhnlicher Temperatur als Rückstand erhaltene gelbgrüne Harzmasse. Die trockene Destillation desselben bestätigt die Vermutung: es ergeben sich

dieselben höher siedenden Fraktionen und die gleichen gelblichen Kristalle des unreinen γ-Methylanthracens.

Kondensation von Toluol mit Paraformaldehyd und konz. H_2SO_4 bei 15° Kälte.

Angew. 100 g Toluol, 25 g Paraformaldehyd und 1 kg konz. Schwefelsäure.

Toluol und Säure werden zusammengegeben, auf — 15° abgekühlt und tüchtig durchgerührt; die Farbe der Mischung wird tief braunrot. In kleinen Teilen wird sodann der Paraformaldehyd eingeworfen und darauf geachtet, dass die Temp. nicht über — 10° steigt. Im Gegensatz zu den früheren Fällen löst sich der Paraformaldehyd ziemlich rasch in der Säure. Nach zweistündigem Umrühren ist ein dicker Brei entstanden von violettroter Farbe; es haben sich reichliche Harzausscheidungen ergeben. Man giesst die Masse in Eiswasser und lässt längere Zeit stehen. Es zeigt sich kein abgeschiedenes Öl, sondern es steigen allmählich braunschwarze Harzflocken an die Oberfläche, die beim Erkalten der Flüssigkeit unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu gelblichen Harzklümpchen sich ausbilden. Dieselben lassen unter dem Mikroskop keine Kristallform erkennen; sie zeigen eine gummiartige Beschaffenheit und können durch Filtrieren und Absaugen nicht von dem aufgesogenen Wasser befreit werden.

Durch Digerieren mit Wasser wird so gut als möglich die Säure aus der gelben schwammigen Masse befreit und letztere selbst mehrmals mit viel Äther ausgezogen. Sollte das Abfiltrieren des Äthers noch Schwierigkeiten bereiten, so gebe man verdünnten Alkohol hinzu.

Der intensiv gelbbraun gefärbte Ätherextrakt wird mit Ätzkali getrocknet und Äther, Alkohol etc. abdestilliert. Beim Fraktionieren des Restes geht bei 285° bis 305° Ditolylmethan in nicht zu grosser Menge über, als Rückstand ergibt sich wieder das gleiche harzige Nebenprodukt, wie es auch bei den früheren Versuchen gewonnen wurde.

Die gelbliche Gummimasse wird nach dem Absaugen des Äthers einigemale mit verd. Alkohol und hierauf mit Wasser gewaschen und stellt nach dem Trocknen ein gelbliches amorphes mehlartiges Pulver dar.

Es löst sich zum Teil in Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Benzol, Aceton mit schwach gelblicher Farbe und blauer Fluoreszens. Beim Erkalten des Lösungsmittel scheiden sich wieder amorphe kolloidale, gelbliche Produkte aus, die kein kristallinisches Gefüge zeigen.

Die Bildung dieser amorphen Massen ist bei dieser Kondensation eine überaus reiche; aus 25 g Paraformaldehyd kann man 50—60 g des gelben Pulvers erhalten.

Führt man diese Kondensation nicht mit Paraformaldehyd sondern mit Methylal aus, so ist das Resultat das gleiche: ebenfalls geringe Ausbeute an Ditolylmethan; ausserdem erhält man höher siedende Kohlenwasserstoffe und in grosser Menge die oben geschilderten gummiartigen Massen.

Untersuchung des bei der Darstellung des Ditolylmethans gewonnenen harzartigen Nebenproduktes.

Die salbenartige grünlichbraune Masse, die einen über 320° liegenden Schmelzpunkt besitzt, wird bei langem Stehen immer zäher und schliesslich fest und hart; zum Teil zeigt sich auch eine kristallinische gelbbraune Ausscheidung. Gelindes Erwärmen genügt jedoch, um das Harz wieder in eine ölige leicht bewegliche Flüssigkeit zu verwandeln, die sich nicht allzu schwierig umgiessen lässt.

Ein Teil dieses Produktes wird zunächst der trockenen Destillation aus einer Retorte unterworfen. Dabei ergeben sich Fraktionen, die ihrem Aussehen und ihrer Konsistenz nach sich in folgende Teile zerlegen lassen: Zunächst geht ein farbloses, anfangs leichter bewegliches, später dickflüssiges Öl von stark blauer Fluoreszens über. Dasselbe färbt sich allmählich grünlich und wird mit steigender Temperatur immer dicklicher, schliesslich gelbgrün von grüner Fluoreszens.

Erhitzt man noch höher, so treten in der Retorte grüne Dämpfe auf, die sich bereits im Hals des Gefässes zu gelblichen Kristallen verdichten. — Beim Erkalten erhält man aus dem übergegangenen Öl teilweise ebenfalls gelbliche, stark ölhaltige Kristalle; dieselben erwiesen sich nach der weiter unten aufgezeichneten Untersuchung als *β*-Methylanthracen.

Als Rückstand bleibt in der Retorte eine schwarze, pechartige, glänzende Masse, die auch bei Rotglut keine Dämpfe mehr abgibt.

Da beim Fraktionieren an der Luft anscheinend eine stetige Polymerisation — wenn nicht Zersetzung

— der höheren Kohlenwasserstoffe vor sich geht, so dass es nicht möglich ist, die einzelnen Fraktionen scharf zu fassen, wurde eine andere Portion des harzigen Nebenproduktes

im Vakuum bei 12 mm Druck destilliert:

Hiebei ergibt sich die grosse Schwierigkeit, dass sich die einzelnen Fraktionen infolge starken Stossens der Flüssigkeit nur schwer scharf trennen und rein erhalten lassen. Nochmaliges Auflösen der ganzen Masse in Äther und Trocknen derselben mit Ätzkali, sowie Einlegen von feinen Sandkörnchen oder Glasperlen vermögen diesen Übelstand nur unvollkommen zu beheben. Ständig schlägt die Flüssigkeit wieder über und macht die genaue Fixierung eines Siedepunktes nahezu unmöglich.

Nach mehrmaligem Fraktionieren — am Schlusse Destillieren über mat. Natrium — konnten folgende Fraktionen unterschieden werden:

Vorlauf: wurde bei 245° aufgefangen; farblose, schwach blau fluoreszierende Flüssigkeit. Beim späteren Fraktionieren dieses Teiles an der Luft erwies er sich als grösstenteils bei 285°—310° übergehendes Ditolylmethan.

Fraktion Ia: Der Quecksilberfaden des Thermometers hält sich längere Zeit zwischen 247°—255°, so dass diese Fraktion als einheitliches Produkt zu betrachten ist; farblose ölige Flüssigkeit von stark blauer Fluoreszens (reichliche Ausbeute).

Fraktion IIa: Die Temperatur schnellt auf 264° und bei stärkerem Erhitzen steigt sie immer höher bis 310°. Ein konstanter Siedepunkt kann für diese Fraktion nicht erhalten werden. Anfangs

geht ein schwach grünlich gefärbtes Öl über, allmählich wird es dickflüssiger und intensiv grün bis gelb gefärbt. Beim Auftreten der gelben Farbe wird die Vorlage gewechselt.

Fraktion IIIa: Die Temperatur steigt langsam ohne Rast bis 350°; sehr dickflüssiges, gelbgrünes Öl von schön grüner Fluoreszens; beim Erkalten wird es zähflüssig (gute Ausbeute).

Fraktioniert man ohne Thermometer im Vakuum weiter, so gehen auch bei sehr hoher Temperatur nur farblose Dämpfe über, die sich nicht verdichten lassen.

Der Rest wird daher ohne Thermometer aus einem gewöhnlichen, mit einem Korke verschlossenen Fraktionskolben an der Luft destilliert. Es ergibt sich hiebei als:

Fraktion IVa: Farblose, später grün gefärbte Dämpfe, die sich beim Abkühlen in der Vorlage, auch schon im Halse des Gefässes zu schönen gelblichen bis gelbbraunen Kristallen kondensieren.

Zurückbleibt eine schwarze pechartige Masse.

Das Destillieren im Vakuum geht noch am besten, wenn man hiezu einen Fraktionskolben gebraucht, dessen Ansatzrohr im oberen Teile nach aufwärts gebogen ist.

Da beim Fraktionieren an der Luft sich das lästige Überschlagen weniger störend bemerkbar macht, so wurden Fraktion IIa und IIIa miteinander vereinigt und aus einem gewöhnlichen Fraktionskolben destilliert; das eingesetzte Thermometer zeigt eine bis 460° reichende Gradeinteilung. Es lassen sich auch auf diese Weise keine weiteren von einander scharf durch verschiedenen Siedepunkt sich unterscheidende Fraktionen gewinnen.

Nur nach dem Aussehen kann man die einzelnen Teile folgendermassen trennen:

Fraktion IIb: 315°—319°, schwach grünliche bewegliche Flüssigkeit von grüner Fluoreszens.

Fraktion IIIb: 395°—420°, gelbliches, dickflüssiges Öl, schön grün fluoreszierend; die Hauptmenge davon geht zwischen 398°—412° über.

Franktion IVb: 425°—445°, ganz zähflüssiges, rötlichgelbes Öl von grüner Fluoreszens, beim Erkalten salbenartig erstarrend; zum Teil kristallhaltig.

Je öfter man die Fraktionen IIb, IIIb, IVb destilliert, umso intensiver grün wird ihre Farbe.

Nach monatelangem Stehen wird die Farbe sämtlicher Fraktionen einheitlich gelbrot, auch die starke Fluoreszens geht zurück, der Geruch wird aromatischer. Nur die im Vakuum rein erhaltene Fraktion Ia erhält sich unverändert.

Fraktion Ia konnte daher allein nur für eine Analyse in betracht kommen.

Die Verbrennung wurde im Porzellanschiffchen ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

$$0.1527 \text{ g Substanz} = \begin{matrix} 0.1126 \text{ g } H_2O \\ 0.5142 \text{ g } CO_2 \end{matrix}$$

Gef.: 8.25 % H_2, 91.84 % C_2

auf Ditolylmethan berechnet:

8.22 % H_2 und 91.78 % C_2.

Dieses farblose, blau fluoreszierende Öl stellt also ein Polymerisationsprodukt des Ditolylmethans dar.

Des weiteren wurde die aus Fraktion IVa, IVb und aus einer früheren trockenen Destillation des harzigen

Nebenproduktes gewonnene, braune, ölige Kristallmasse einer näheren Untersuchung unterzogen. Sie löst sich leicht in Pyridin, warmem Ligroin; schwerer in Petroläther und sehr schwer in abs. Alkohol, Methylalkohol, Eisessig. Das anhaftende Öl erschwert die Reinigung der Kristalle sehr, da beim einfachen Umkristallisieren aus einem der obigen Lösungsmittel nur ein öliges Produkt zum Vorschein kommt, das erst allmählich wieder kristallinisch erstarrt. — Abermaliges Fraktionieren dieses Öles führt jedoch rasch wieder zu Kristallen.

Man wäscht vorsichtig die öligen Kristalle mit kaltem Petroläther, löst sie in heissem Petroläther und saugt den beim Erkalten entstehenden Niederschlag scharf ab und wäscht nochmals mit Petroläther nach, bis nur mehr schwach grünlich gefärbte Kristalle zurückbleiben. Dieselben werden hierauf mehrmals aus Eisessig umkristallisiert und mit Tierkohle entfärbt. Schliesslich erhält man schwach gelblich gefärbte Blättchen; beim Sublimieren nahezu farblose Blättchen von grüner Fluoreszens; F. P. 203° (unk.)

Eine Analyse der Substanz ergab:

$$0.1063 \text{ g Substanz} = \begin{matrix} 0.0627 \text{ g } H_2O \\ 0.3602 \text{ g } CO_2 \end{matrix}$$

Gef.: 6.60% H_2; 92.41% C_2

Berechnet für Methylanthracen:

6.29% H_2 und 93.70% C_2.

Wie sich nachträglich herausstellte, war die zur Verbrennung angewandte Substanz noch nicht analysenrein.

Da zu einer zweiten Analyse nicht mehr genügend Material vorhanden war, wurde der Rest der Kristalle

in Eisessiglösung mit etwas mehr als der berechneten Menge CrO_3 oxydiert, die grüne Lösung heiss mit H_2O gefällt, der gelblichweisse flockige Niederschlag abgesaugt und gut ausgewaschen. Der Körper gab an verd. NH_3 etwas Säure ab. (Antrachinoncarbonsäure, F. P. 284°) [1]).

Durch Sublimation erhält man schöne, fast farblose Nädelchen, die nochmals aus Alkohol kristallisiert bei 174°—178° schmelzen und die charakteristische rote Antrachinonreaktion geben (mit verd. NaOH und Znstaub erwärmen!). Demnach liegt β-Methylanthrachinon vor und die gefundenen Kristalle selbst sind β-Methylanthracen.

Im Folgenden wurde versucht, ob nicht die bei der Darstellung des Ditolylmethans als Nebenprodukt gewonnenen höheren Kohlenwasserstoffe auch dadurch erhalten werden können, dass man direkt Ditolylmethan mit Methylal oder Paraformaldehyd kondensiert.

Kondensation von Ditolylmethan, Methylal und H_2SO_4 von 73 %.

Auf 1 Mol. Ditolylmethan wird 1 Mol. Methylal angewandt.

Bei diesem Versuche verfährt man nach den früheren Angaben und arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur. Das angewandte Ditolylmethan wird vorher nochmals rektifiziert.

Das Methylal wird allmählich zu dem Gemisch von Säure + Ditolylmethan unter fleissigem Umschüt-

---

1) Ber. **7**, 1186 (1874); **7**, 1196; Ber. **8**, 248 (1875); Ber. **17**. 888 (1884); Ber. **16**, 2609 (1883) Lieb. Ann. **308**, 122.

teln gegeben; auch wird wie früher mit der Maschine weitergeschüttelt. Nach 2 Stunden hat sich die Masse rotbraun gefärbt; zugleich haben sich sehr zahlreich flockige, harzige Massen gebildet. Da sich die Schichten nur unvollkommen von einander trennen, wird alles in viel Wasser gegossen und absitzen lassen. Das Öl wird von den Harzflocken abfiltriert und wie bekannt weiterbehandelt.

Als Endprodukt erhält man nahezu die angewandte Menge Ditolylmethan unverändert zurück.

Die flockigen Massen werden nach dem Abwaschen mit H_2O im Exsikkator getrocknet; sie nehmen dabei einen amorphen Charakter und hellbräunliche Farbe an. Sie scheinen ihrem Verhalten verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber zu urteilen mit den schon bei früheren Versuchen angeführten gummiartigen Massen identisch zu sein.

Kondensation von Ditolylmethan, Methylal und Schwefelsäuredihydrat (84.3 %):

Nach obigen Versuchen zeigte sich Schwefelsäuretrihydrat bei der Einwirkung des Formaldehyds auf Ditolylmethan von zu schwacher Wirkung. Es wurde daher nun als Kondensationsmittel Schwefelsäuredihydrat ($H_2SO_4 + H_2O$; d. 1. 780) in Anwendung gebracht.

Auch hiebei wird Abkühlung vermieden. Das analog wie früher bereitete Gemisch von Kohlenwasserstoff mit Säure und Aldehyd ist nach längerem Schütteln schwarzbraun geworden und die Trennung der Schichten kann nur durch Eingiessen in Wasser und Verdünnen der Reaktionsmasse mit viel Benzol, Toluol etc. bewirkt werden; sehr starke Bildung harziger Produkte lässt sich wahrnehmen.

Aus dem Öl gewinnt man neben ziemlich viel unverändertem Ditolylmethan doch auch geringe Mengen über 310° siedende Kohlenwasserstoffe, die bei der trockenen Destillation die gleichen Produkte liefern, wie sie bei der Bereitung des Ditolylmethans aus Toluol + Formaldehyd als Nebenprodukt entstanden sind.

Um den Eingriff des Formaldehyds in den Ditolylmethankern zu erleichtern und um gleichzeitig die stets auftretenden starke Verharzung zurückzuhalten, wurde bei den nun folgenden Versuchen die Methode dahin modifiziert, dass das Ditolylmethan verdünnt angewandt wurde. Als Verdünnungsmittel wurde Ligroin gewählt. Um dasselbe von Verunreinigungen zu befreien, wird es 20 Minuten lang mit konz. H_2SO_4 geschüttelt; im Scheidetrichter wird die Säure abgelassen, das Ligroin bei 95°—105° fraktioniert und über Natrium getrocknet.

Je 1 Teil Ditolylmethan wird mit der $1^1/_2$ fachen Gewichtsmenge derartig präparierten Ligroins verdünnt. — Zunächst wurde nun Ditolylmethan + Ligroin mit Methylal und H_2SO_4 + $2H_2O$ ohne Abkühlung in bekannter Weise kondensiert. Dabei erhält man viel Ditolylmethan zurück, jedoch auch etwas von den höher siedenden Fraktionen: Zunächst ein grünliches, dann gelbliches Öl von grüner Fluoreszens, das beim Erkalten auch die schon beschriebenen Kristalle abgibt. Jedoch ist die Ausbeute gering, denn nebenbei entstehen auch wieder die in dem Falle rötlichweiss gefärbten Harzflocken.

Die Ausbeute an diesen höher siedenden Kohlenwasserstoffen wird auch nicht viel grösser, wenn man bei einem weiteren Versuche Ditolylmethan + Ligroin mit H_2SO_4 + H_2O zusammenbringt, dabei wenig schüt-

telt und mit Eiswasser kühlt. Harzflocken bilden sich beträchtlich.

Kondensiert man gar mit konz. H_2SO_4, so färbt sich auch bei guter Kühlung das Gemisch von Ditolylmethan und Ligroin und Methylat rasch rot und braunschwarze harzige Flocken scheiden sich in überreicher Menge aus.

Kondensation von Benzol (thiophenfrei), Thioformaldehyd und Schwefelsäuredihydrat.

Man gibt wie früher das Benzol zur Säure und trägt langsam unter Bewegen der Flüssigkeit den Thioformaldehyd ein, ohne abzukühlen. $1^1/_2$ Stunden wird auf der Schüttelmaschine das Gemisch durchgerüttelt. Nach tagelangem Stehen zeigt sich die Flüssigkeit nicht verändert, nur stark auftretender Geruch nach SO_2 ist wahrnehmbar. Die schweflige Säure kann nun entweder dadurch entstehen, dass der Aldehyd die Schwefelsäure reduziert, oder — was wahrscheinlicher ist —, dass der freiwerdende H_2S reduzierend auf H_2SO_4 wirkt.

Trennt man im Scheidetrichter das Öl von der Säure und behandelt es w. o. weiter, so erhält man nach dem Abdestillieren des Benzols keinen Rückstand.

Kondensation von Paraldehyd, Toluol und Schwefelsäuredihydrat ($H_2SO_4 + H_2O$).

Angewandt:

20 g Paraldehyd, 70 g Toluol, 1 kg $H_2SO_4 + H_2O$.

Zunächst wird die Schwefelsäure so stark abgekühlt, dass das Dihydrat auskristallisiert. Hierauf wird das Toluol beigegeben und portionenweise ohne weitere Abkühlung der Paraldehyd eingetragen. Bei jedesmaliger Zugabe des Aldehyds wird durchgeschüttelt. Ist alles

eingegeben, so lässt man 3 Stunden ruhig stehen, worauf die schwarzbraune Masse in viel Wasser gegossen wird. An der Oberfläche scheidet sich ein dunkel- bis schmutzig-grünes Öl ab, dessen Farbe beim Neutralisieren mit verd. NaOH in braun umschlägt.

Das Öl wird wie bekannt weiter behandelt und man erhält aus ihm beim Fraktionieren eine gute Ausbeute an Ditolyläthan neben harzigem Nebenprodukt.

ca. 22—25 g Ditolyläthan wurden gewonnen; ca. 10 g Nebenprodukt.

Macht man einen ähnlichen Versuch mit $H_2SO_4 + 2H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man in der Hauptsache schwarzbraune Harzmassen.

Kondensation von Benzol (thiophenfrei), Methylal und H_2SO_4trihydrat.

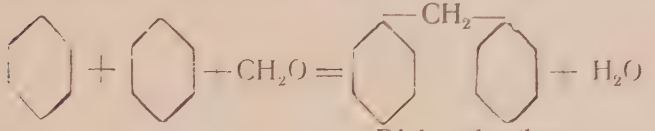
Es wird ohne Abkühlung kondensiert und dabei die bei der Darstellung des Ditolylmethans aus Toluol + Methylal und der 73 % H_2SO_4 beschriebene Methode angewandt.

Sollten sich nach dem Schütteln auf der Maschine die einzelnen Schichten schlecht trennen, so kann diesem Übelstande durch Zugiessen von Äther und Benzol abgeholfen werden.

Zwischen 258° - 268° geht das Diphenylmethan als blaufluoreszierendes, farbloses, angenehm riechendes Öl über, das beim Abkühlen zu schönen farblosen Kristallen erstarrt, die gleichfalls blaue Fluoreszens zeigen. Ausbeute ist nicht befriedigend.

Über 360° erhält man Fraktionen, die dickflüssige, gelbe Öle von grüner Fluoreszens darstellen; nach einiger Zeit erstarren dieselben zu einer gelben Kristallmasse. Zur Reinigung bringt man dieselben auf das Filter,

wäscht mit Ligroin und kristallisiert den farblosen Körper aus Alkohol um; farblose Kristalle. Der Schmelzpunkt konnte wegen des in sehr geringer Menge zur Verfügung stehenden Materials nur unscharf bestimmt werden; er liegt bei 69—71°; also ist wahrscheinlich Diphenyl entstanden. Von diesen höher siedenden Kohlenwasserstoffen erhält man nur sehr wenig.



Diphenylmethan.

Ändert man die Bedingungen dahin ab, dass man an Stelle des Schwefelsäuretrihydrats $H_2SO_4 — H_2O$ nimmt und kühlt man das Reaktionsgemisch mit Eiswasser ab, so erhält man auch nicht reichlichere Mengen an Diphenylmethan oder den über 270° siedenden Kohlenwasserstoffen, wohl aber bilden sich beim Eingiessen der warmen blauviolett gewordenen Masse in kaltes H_2O überaus reichlich gummiartige Produkte, die sich ebenso wenig näher untersuchen lassen, als die bei der Kondensation von Toluol, Methylal und konz. Schwefelsäure bei — 15° entstandenen harzigen Ausscheidungen. — Nutscht man die flockige Masse ab, so wird sie beim Trocknen amorph und hellbraun und riecht stark nach Diphenylmethan; behandelt man sie mit überhitztem Wasserdampf, so erhält man geringe Mengen eines Öles, das mit Äther ausgezogen beim Fraktionieren bei 268—270° überdestillierendes Diphenylmethan gibt.

Kondensation von -o-ameisensaurem Äthylester, Benzol (thiophenfrei) und Schwefelsäuretrihydrat.

Das hiebei eingeschlagene Verfahren ist das gleiche wie bei den früheren Versuchen.

Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt eine ganz geringe Menge kristallisiertes Triphenylmethan zurück; Ausbeute minimal.

Ein Versuch bei dieser Kondensation $H_2SO_4 + H_2O$ mit Erfolg zu verwenden, führte zu demselben negativen Ergebnis; ebenfalls sehr wenig Triphenylmethan.

$$H-C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}HC_6H_5\\ HC_6H_5\\ HC_6H_5\end{matrix} = 3C_2H_5OH + HC(C_6H_5)_3$$

Kondensation von Toluol, Methylal oder Paraformaldehyd und Dimethylsulfat.

Es wurde hiebei unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet, indem zu einem Gemisch von 65 g Toluol und 60 g bzw. 120 g Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur langsam und unter ständigem Umschwenken der Mischung je 20 g des Formaldehyds sei es nun in Gestalt von Methylal oder Paraformaldehyd, zugegeben wurde. Die Flüssigkeit färbt sich bei Anwendung von Methylal schwach rosa, nur ganz minimaler Geruch nach freiwerdendem Aldehyd tritt auf. Erwärmen der Reaktionsmasse ist nicht wahrnehmbar. Nimmt man Paraformaldehyd, so verschwindet die anfänglich rötliche Farbe bald wieder und auch nach 2 stündigem Schütteln zeigt sich keine eingetretene Reaktion zwischen Aldehyd und Toluol, denn ersterer bleibt völlig unangegriffen. — Nun wurde das schwach gelblich gefärbte Gemisch auf dem Wasserbade ca. $^1/_2$ Std. lang erwärmt, bis der Para-

formaldehyd allmählich in Lösung gegangen ist. Zur Zerstörung des noch vorhandenen Dimethylsulfats wird die Masse in Wasser gegossen, wobei sich eine dunkel gefärbte ölige Masse am Boden des Gefässes absetzt und das Gemisch so lange auf dem H_2Obade erwärmt, bis das Dimethylsulfat sich zersetzt und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ein gelbliches Öl angesammelt hat. Dieses wird abgehoben, mit NaOH neutralisiert und mit Äther aufgenommen. Nachdem derselbe mit Ätzkali getrocknet wurde, wird Äther und Toluol im Ölbade abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein stark dunkel gefärbtes Öl in geringer Menge. Beim Fraktionieren erhält man aus demselben wenig bei 285—300° übergehendes Ditolylmethan neben noch weniger höher siedenden Kohlenwasserstoffen.

Auch aus Methylal, Toluol und Dimethylsulfat bildet sich beim Erwärmen nur ganz wenig Ditolylmethan.

Im ferneren Teil der Arbeit wurde das nun rasch und bequem in grossen Mengen darstellbare Ditolylmethan als Ausgangsmaterial zu zahlreichen Versuchen benützt.

β-Methylanthracen.

Ich bediente mich dabei der von Weiler und O. Fischer angegebenen pyrosynthetischen Darstellungsmethode dieses Kohlenwasserstoffes.

Ditolylmethan wird durch eine glühende mit Bimssteinstücke beschickte Röhre geleitet. Der Kohlenwasserstoff wird aus einer Retorte destilliert, die mit ihrem

Hals in eine am anderen Ende umgebogene Verbrennungsröhre reicht; das Destillat wird in gekühlten Vorlagen aufgefangen. Das Verbrennungsrohr liegt auf einem gut heizenden Ofen; Verschluss zwischen Destillationsgefäss und Verbrennungsrohr ist durch Asbestpapier gegeben. Ein durch die Retorte streichender Luftstrom führte die entstehenden Dämpfe durch die erhitzte Röhre.

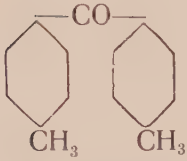
Beim langsamen Erhitzen der Retorte destilliert das Ditolylmethan über und wird beim Durchgang durch die stark rotglühende Röhre zum Teil in β-Methylanthracen umgewandelt, das sich am umgebogenen Teil des Rohres als gelblich braune Kristallmasse vermischt mit einem bräunlich schmierigen Öl absetzt. — Nur bei starker Rotglut bilden sich reichlich Kristalle, im anderen Falle entsteht in der Hauptsache nur Öl. — Im Verbrennungsrohr bleibt ein schwarzes, schillerndes Pech zurück.

Vom anhaftenden Öl werden die Kristalle durch mehrmaliges Waschen mit Äther-Alkohol befreit und aus Eisessig mit Tierkohle einigemale umkristallisiert. Die Mutterlauge gibt beim Verdünnen noch Kristalle ab. Schliesslich erhält man nahezu farblose Blättchen von grüner Fluoreszens, die durch Sublimation mehrmals gereinigt werden; F. P. 203° (unk.).

Wie früher wurde dieses β-Methylanthracen durch Oxydation mit Chromsäure in das β-Methylanthrachinon von F. P. 174°—178° übergeführt. — Als Nebenprodukt hatte sich auch Anthracen gebildet, das durch Oxydation mit CrO_3 in Anthrachinon übergeführt wurde.

Aus 50 g Ditolylmethan wurden 5—8 Methylanthracen erhalten und viel öliges Produkt.

Ditolylketon.



Zunächst wurde das Ditolylketon auf die gleiche Weise dargestellt, wie es schon von Weiler[1]) gewonnen wurde.

Man oxydiert zu diesem Zweck reines Ditolylmethan mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure.

Nach tagelangem Kochen färbt sich die Flüssigkeit allmählich tief dunkelgrün und eine Probe davon in Wasser gegeben scheidet nur unvollkommen eine gelbe, salbenartige obenaufschwimmende Masse ab. Zugleich erscheinen die weissen Flocken der mitgebildeten Säuren.

Das Keton wird nach dem Erkalten des Gemisches mehrmals mit Äther aufgenommen; der Äther wird getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Keton als kristallisierte Masse mit unverändertem Ditolylmethan verunreinigt zurück. Von anhaftenden Öl wird es durch Aufstreichen auf einen Tonteller befreit und aus Alkohol verd. umkristallisiert. Farblose, schöne starke Kristalle von den bekannten Eigenschaften; F. P. 93—94° (umk.). Es löst sich leicht in Holzgeist, absolutem Alkohol, Äther und zeigt süsslichen Geruch.

Die Ausbeute an Ditolylketon ist aber nach diesem Verfahren keine gute, da beim zu langen Kochen viel Säuren sich mitbilden: kocht man hingegen nicht lange genug, so wird nur ein geringer Teil des angewandten Ditolylmethans oxydiert.

---

1) Ber. **7.** 1183. (1874)

Um die Säuren zu gewinnen, wird, nachdem das Keton mit Äther ausgezogen ist und der Äther von der Flüssigkeit im Scheidetrichter abgelassen wurde, die dunkelgrüne Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt und zur besseren Abscheidung der in weissen Flocken ausfallenden Säure zweckmässig einige Stunden ruhig stehen gelassen. Hierauf wird der Körper mit verdünntem NH_3 aufgenommen und mit verdünnter HCl wieder ausgeschieden. Auch hier machte sich das langsame Auskristallisieren unangenehm bemerkbar. Zur völligen Reinigung der Säuren werden sie mehrmals derartig gelöst und wieder gefällt. Schliesslich werden sie abfiltriert und mit Wasser gewaschen; feine amorphe Masse, die beim Trocknen im Exsikkator ein feines Pulver gibt. — Ganz rein können die Produkte durch Sublimation im Becherglase auf dem Sandbade erhalten werden; farblose, kleine wollförmige Kristalle. Sie lösen sich leicht in Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Ammoniak.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte, dass ein Gemisch der bekannten Toluylsäure und der Benzophenondicarbonsäure vorliegt, denn ein Teil schmilzt unscharf bei 214—219°, der andere noch nicht bei 262°.

Da das Ditolylketon als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen dienen sollte, versuchte ich dadurch zu besseren Ausbeuten an diesem Kohlenwasserstoff zu gelangen, dass ich

Ditolylmethan mit CrO_3 oxydierte.

Das Ditolylmethan wird mit Eisessig erhitzt und CrO_3 im Überschuss zutropfen lassen; man kocht solange auf dem Asbestteller, bis das gebildete Keton als grünlich gelbes zähes Öl obenauf schwimmend salbenartige Konsistenz angenommen hat. Zugabe von einigen Kubikzentimetern verdünnter H_2SO_4 befördert die Reak-

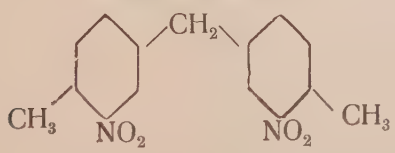
tion. Es wird mehrere Stunden gekocht. Zur Entfernung des Eisessigs wird mit NaOH stark übersättigt und das Keton mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers erhält man das Keton und nicht angegriffenes Ditolylmethan zurück. Sollte das Keton nicht sofort kristallisiert erscheinen, so kann durch Einimpfen oder durch Kratzen der Gefässwandungen die Kristallisation bewirkt werden. — Aus der alkalischen Flüssigkeit erhält man die Säuren durch Füllen mit verdünnter HCl.

Auf diese Weise gewinnt man aus 10 g Ditolylmethan ca. 1—2 g Keton und wenig Toluyl- und Benzophenondicarbonsäure, nebst unverändertem Ditolylmethan.

Oxydiert man aber noch länger und mit einem grösseren Überschuss an CrO_3, so wird dadurch die Ausbeute von Keton nicht wesentlich vergrössert.

Ein 3. Versuch durch Oxydation des in Aceton gelösten Ditolylmethans mit gleichfalls in Aceton gelöstem Kaliumpermanganat eine bessere Ausbeute an Keton zu erzielen, lieferte nicht den gewünschten Erfolg. Es entsteht wohl hiebei Ditolylketon, aber nicht in befriedigender Menge.

Dinitroditolylmethan.



1. Darstellung durch Nitrieren von Ditolylmethan.

10 gr Ditolylmethan werden zwecks gesteigerter Ergiebigkeit in Portionen zu je 5 g verarbeitet. — Auf je 5 g Kohlenwasserstoff kommen 40 g rote, rauchende Salpetersäure.

Das Ditolylmethan wird in kleinen Portionen in die mit fliessendem Wasser gekühlte Salpetersäure eingetragen. Bei gutem Umschütteln und Abkühlen klärt sich die auf Zusatz von neuen Mengen Ditolylmethan jedesmal sich schwarzbraun färbende Flüssigkeit bald wieder auf. Ist nicht zu viel Säure in Anwendung gebracht worden, so erscheinen schon während des Eintragens des Ditolymethans in der rotbraunen Lösung bald gelbbraune Kristalle, die nach beendeter Reaktion und einigen Stehen sich als hellgelbe Kristallmasse zu Boden setzen. Der Niederschlag wird durch Glaswolle abfiltriert und die noch vorhandene Säure, sowie das als Nebenprodukt entstandene braune Öl scharf abgesaugt.

Die Kristalle werden mit Wasser gut gewaschen bis sie nahezu farblos erscheinen, aus Eisessig mehrmals umkristallisiert und mit Tierkohle entfärbt. Nur wenn man die in der Mutterlauge noch vorhandenen Kristalle hiebei stets unberücksichtigt lässt, erhält man so farblose, glänzende zusammengelagerte Blättchen vom F. P. 169—170°. Unter dem Mikroskop, oder beim langsamen Kristallisieren erkennt man, dass dieselben aus langen Nadeln bestehen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Benzol; aus beiden Lösungsmitteln können sie schön kristallinisch gewonnen werden.

Aus 10 g Ditolylmethan ergeben sich ca. 3 g Nitroprodukt und 7—8 g eines im salpetersauren Filtrat befindlichen braunen Öles. Die Untersuchung des letzteren s. w. u.

Sollte sich wider Erwarten beim Eintragen des Ditolylmethans in die Salpetersäure keine Krystalle abscheiden, oder sollte die Abscheidung nur eine unvollständige sein, so giesse man das Reaktionsgemisch in viel Wasser und lasse über Nacht stehen. Die Flüssig-

keit trübt sich, zunächst gelblich; allmählich erhält man eine bald mehr breiige, bald mehr lederartig feste Konsistenz zeigende rötlich gelbe zähe Masse; z. T. auch gelbliche Kristalle. Die Flüssigkeit wird abgehoben und das zurückbleibende Gemenge — wenn möglich — auf ein Filter gebracht und mit Wasser tüchtig gewaschen. Hierauf wird die breiige Masse mit Äther oder Methylalkohol ordentlich durchgeschüttelt. Nach längerem Stehen scheiden sich bald reichlich farblose Kristalle aus. Dieselben werden abfiltriert und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert; F. P. 169—170°.

In diesem Falle findet sich das als Nebenprodukt entstandene braune Öl im Äther gelöst.

Dieses reichlich auftretende braune Öl wurde näher untersucht. Zunächst wird es in viel Äther gelöst, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und wieder abdestilliert. Das so trocken erhaltene, braunrote, nach NO_2 riechende Öl erstarrt auch bei langem Stehen nicht, auch nicht in der Kälte. Behandelt man es mit Wasserdampf, so geht wenig Öl über, das gelblich gefärbt ist und den charakteristischen Geruch des Benzonitrils oder Nitrobenzols zeigt. Zurück bleibt eine schwarzbraune amorphe Masse.

Schüttelt man das trockene Öl öfters mit Äther durch und lässt lange stehen, so scheiden sich allmählich gelbliche Kristalle ab, die durch Zugabe von Ligroin noch vermehrt werden können. Filtriert man dieselben ab und kristallisiert sie aus verdünntem Alkohol um, so zeigen sie den F. P. 140—148°; gelbliche Nädelchen. Beim nachmaligen Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig gewinnt man bräunliche Kristalle von F. P. 155—157° (unk.). Dieselben scheinen ein Gemenge des bei 170°

schmelzenden Dinitroditolylmethans mit einem Isomeren darzustellen.

1. Darstellung durch Kondensation von o-Nitrotoluol mit Formaldehyd und konz. H_2SO_4.

Diese kondensierende Wirkung des Formaldehyds auch auf Nitrokörper hat zuerst H. Weil[1]) gefunden. Während er sich aber einer Formaldehydlösung hiezu bediente, verwandte ich Paraformaldehyd oder Methylal; mit Paraformaldehyd bekam ich hiebei stets die besseren Erfolge. Die von mir angewandten Mengenverhältnisse der einzelnen Materialien waren folgende:

Auf je 10 g Paraformaldehyd kamen 30 g o-Nitrotoluol und 150 g konz. H_2SO_4.

Zu dem Gemisch von Säure und Nitrotoluol wird der Aldehyd in kleinen Teilen zugegeben und etwas geschüttelt. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich sehr reichlich gelbliche nadelförmige Kristalle aus. Dieselben werden von dem Säure- und Ölgemisch durch Abfiltrieren durch Glaswolle getrennt und scharf abgesaugt. Noch anhaftendes o-Nitrotoluol wird durch vorsichtiges Auswaschen mit Eisessig entfernt. Zur Reinigung wird das so erhaltene Nitroprodukt einigemal aus Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert. Die in der Flüssigkeit langen nadelförmigen Kristalle lagern sich beim Filtrieren zu schillernden Blättchen zusammen; F. P. 170°. Ausbeute hieran sehr gut.

Die im Filtrat der Eisessiglösung zurückbleibende Mutterlauge enthält noch Kristalle und zwar ein Gemisch des bei 170° schmelzenden Dinitroditolylmethans mit einem rein bei 100—102° schmelzenden Isomeren. Um

1) Patent der Farbenfabrik Baeyer u. Co.; D.R.P. 67001; Frdl. III. 76.

dasselbe für sich zu isolieren, verfuhr ich folgendermassen:

Die Mutterlauge wird mit Wasser stark verdünnt; es scheiden sich farblose Flocken zum Teil rasch ab, zum Teil entsteht eine milchige Trübung, aus der erst nach längerem Stehen ein Niederschlag sich absetzt. Dieser wird abfiltriert, getrocknet und mit heissem Ligroin auf dem Wasserbade erwärmt. Der vom Ligroin nicht gelöste Teil besteht in der Hauptsache nach aus noch in geringer Menge mit dem Isomeren verunreinigten Dinitroditolylmethan und schmilzt bei 158—166°.

Lässt man das Ligroin erkalten, so setzen sich langsam farblose Kristalldrüsen ab. Diese geben beim Abfiltrieren und Trocknen ein ziemlich rauhes Pulver, das den unscharfen Schmelzp. 104°—120° zeigt.

Engt man nun die Mutterlauge des Ligroins ein, so fällt beim Abkühlen in den meisten Fällen zunächst ein schwach gelbliches Öl aus, aus dem nach einiger Zeit farblose Kristalle anschiessen. Wurde nicht allzuviel Ligroin zur Lösung angewandt, so zeigen diese Kristalle den scharfen F. P. 100°—102°.

Aus dem von 104°—120° schmelzenden Anteil kann man das gleiche Produkt gewinnen, wenn man es hieraus durch fraktionierte Kristallisation mit Aceton abscheidet.

Da man aber auf diesem Wege immerhin nur wenig Isomeres erhält, von dem dazu noch viel verloren geht, bis es analysenrein ist, so wurde auf ein Mittel gesonnen, um es in reicherer Ausbeute erhalten zu können. Zu dem Ende wurde bei einem neuen Kondensationsversuch o-Nitrotoluol mit der 3—4 fachen Menge berechneten Paraformaldehyds unter dem H_2O entziehenden Einfluss von konz. H_2SO_4 zusammengebracht. Man

lässt 4 Tage stehen und saugt dann die ausgeschiedenen nadelförmigen Kristalle scharf ab. Zu der so erhaltenen Mutterlauge gibt man abermals Paraformaldehyd und wartet 5—6 Tage. Untersucht man unterdessen die bereits abfiltrierten Kristalle, indem man sie mit Ligroin auszieht, so findet man, dass sie in der Hauptmenge Dinitroditolylmethan vom F. P. 170° darstellen: nur ein kleiner von Ligroin gelöster Teil schmilzt bei 104°—120°.

Aus der mit Paraformaldehyd versetzten Mutterlauge scheiden sich nach einigen Tagen reichlich Kristalle ab, die aber nicht als Nadeln zum Vorschein kommen, sondern krümeliges Aussehen zeigen. Dieselben werden abfiltriert mit H_2O gewaschen und getrocknet. Erhitzt man sie mit ziemlich viel Ligroin auf dem Wasserbade, so wird nur ein Teil gelöst, die zurückbleibende Portion zeigt nach dem Umkristallisieren mit Eisessig den F. P. 170°.

Das Ligroin gibt beim Erkalten in grosser Menge Kristallwarzen ab, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 104°—120° (ca.) schmolzen. Beim Einengen des Ligroins bekommt man unter günstigen Verhältnissen das reine bei 100—102° schmelzende Isomere.

Das bei 104—120° schmelzende Produkt wird aus Aceton einigemale fraktioniert kristallisiert, wobei man schliesslich den schon oben erwähnten bei 100—102° schmelzenden Körper erhält. Diese Methode liefert grössere Mengen an dem bei 100—102° schmelzenden Isomeren.

Das Isomere erhält man in farblosen, kleinen Nadeln, die leicht löslich sind in kaltem Aceton, Pyridin; löslich in Ligroin, verd. Alkohol und schwer löslich in Äther, Petroläther.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

N-bestimmung:

0.1328 g angewandte Substz.

v = 11.6 ccm; b = 741^{mm}; t = 15°

Gef.:	Berechnet für Dinitrodilolylmethan:
9.92 % N_2	9.79 % N_2

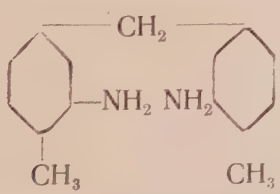
C-H-bestimmung:

0.1458 g angew. Substz. = 0.0677 g H_2O / 0.3381 g CO_2

Gef.:	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4N_2$
63.24 % C_2	62.90 % C_2
5.2 % H_2	4.93 % H_2.

Es wurde ein Mischpröbchen hergestellt von den beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Dinitroditolylmethanen von F. P. 170°. Dasselbe zeigte keine Abweichung vom Schmelzpunkt.

Diaminoditolylmethan.



1. Darstellung desselben durch Reduktion des dch. Nitrierung von Ditolylmethan erhaltenen Dinitroditolylmethans.

Die Reduktion wird ausgeführt mit Zinn und Salzsäure und zwar verwendet man auf je 10 g Nitroprodukt 160 g HCl.

In das lebhaft Wasserstoff entwickelnde Reduktionsgemisch, das auf dem Wasserbade erwärmt wird, wird in kleinen Portionen das Nitroprodukt eingetragen und

wenig Alkohol zur Lösung desselben zugegeben. Ist aller Kohlenwasserstoff gelöst, so erhitzt man die Flüssigkeit unter steter Sn-zugabe nach ca. $1^1/_2$ Stunden auf dem Drahtnetz zum Kochen, bis sie sich schliesslich gelb gefärbt hat. Das unveränderte Sn wird aus der heissen Lösung abfiltriert und die Flüssigkeit durch Einstellen in Eiswasser gekühlt.

Nach längerem Stehen — oft 4—6 Stunden — kristallisieren farblose Nädelchen aus; geschieht dies nicht, so erhält man durch vorsichtiges Eindampfen in einer Porzellanschale eine weisse Kristallmasse. (Engt man jedoch zu stark ein, so scheidet sich in der Hauptsache $SnCl_2$ ab).

Die Kristalle werden nun abfiltriert und mit HCl gewaschen. (Aus der Mutterlauge kann ebenfalls nach einer der unten beschriebenen Methoden noch Amin gewonnen werden).

Die Kristalle erweisen sich für gewöhnlich als ein Gemisch des salzsauren Salzes der Base mit einem vermutlichen Zinndoppelsalz derselben, denn löst man sie in Wasser und fällt das Amin mit Ammoniak, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der nur zum Teil beim Schütteln mit Äther von diesem aufgenommen wird; der Rückstand ist Zinnhydroxyd. — Auch in absol. Alkohol lösen sich die Kristalle gut und können hieraus mit Äther gefällt werden.

Bei mehreren gleichartigen Versuchen glückte es nur in einem Falle, dass bei der Reduktion des Nitroprodukts aus der gelblich gefärbten Lösung Kristalle sich abschieden, die ausschliesslich reines salzs. Salz der Base darstellten.

Um aus dem Kristallgemisch von salzs. Salz und

dem vermutlichen Zinndoppelsalz die Base zu erhalten, kann man verschiedentlich verfahren:

a. Man löst die Kristallmasse in Wasser und fällt aus der schwach sauren Lösung das Zinn mit H_2S. Filtriert man das Zinnsulfid ab und leitet wieder H_2S ein, so kann man nach öfterer Wiederholung dieses Prozesses das Sn vollständig abscheiden. Engt man die klare Flüssigkeit in einer Porzellanschale ein, so kristallisiert das salzs. Salz der Base aus.

Aus der nicht zu konzentrierten Lösung des salzs. Salzes fällt man mit verdünntem Ammoniak im Überschuss vorsichtig das Amin. Die Base scheidet sich zunächst als milchige Trübung ab, nach einiger Zeit erhält man hellbräunliche Flocken, aus denen nach tagelangem Stehen lange farblose Nadeln kristallisieren. Zur Reinigung werden dieselben scharf abgesaugt, im Exsikkator getrocknet und mit Tierkohle aus Ligroin umkristallisiert. Aus der schwach rosa gefärbten Lösung scheidet sich die Base mitunter schon nach kurzer Zeit kristallinisch ab; für gewöhnlich erhält man aber zunächst ein rotbraunes Öl, aus der nach langem Stehen farblose Nadeln anschiessen.

b. Die Lösung der Kristalle in H_2O wird stark mit $NaOH$ übersättigt und das Amin durch öfters Ausziehen mit Äther von dem Zinnhydroxyd getrennt. Der Äther wird gut mit Na_2SO_4 — nicht mit Ätzkali, das verschmiert — getrocknet und beim Abfiltrieren der Verunreinigungen bleibt eine weinrote Flüssigkeit zurück. Der Äther wird abgedunstet und das erhaltene rotbraune Öl erstarrt nach einiger Zeit kristallinisch, leichter beim Kratzen der Gefässwände. — Zur Reinigung löst man die Kristalle in wenig verd. heisser HCl (charakteristischer Geruch!) und fällt das Amin mit NH_3. W. o.

nimmt es auch in diesem Falle nur allmählich Kristallform an.

c. Man kann das Zinn auch durch Zink aus der sauren Lösung der Zinnsalze abscheiden. Diese Methode gewährt den Vorteil, dass beim Ausfällen mit NaOH das anfangs gebildete $Zn(OH)_2$ sich im Überschuss der Natronlauge löst. Weitere Behandlung dann wie sub b.

Das so erhaltene Diamidoditolylmethan stellt farblose Nädelchen dar, die sich an der Luft allmählich schwach rosa färben; F. P. 72—74° (unk.), leicht löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol, Benzol mit schwach rötlicher Farbe; schwerer löst es sich in Ligroin und Petroläther.

Analyse:

N-bestimmung:

angew. Substz.: 0.1306 g; v = 15.0 ccm; t = 19°
b = 740 mm

Berechnet: 12.39 % N;

Gefunden: 12.78 % „

C-H-bestimmung:

0.1537 g angew. Substz. = 0.1136 g H_2O / 0.4460 g CO_2

Berechnet:	Gefunden:
79.58 % C_2	79.14 % C_2
8.02 % H_2	8.27 % Hl

2. Darstellung des Diaminoditolylmethans durch Reduktion des dch. Kondensation von -o-Nitrotoluol mit Paraformaldehyd erhaltenen Dinitroditolylmethans.

Dabei wird analog der vorher beschriebenen Reduktion verfahren.

Farblose, schöne Nädelchen, an der Luft schwach rosa sich färbend; F. P. 72—74°.

Auch dieses Amin zeigt geringe Neigung zur Kristallisation; erst nach langem Stehen schiessen die feinen Nädelchen an. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen, wie bei dem anderen Amin.

Analyse:

C-H-bestimmung:

α. 0.1570 g angew. Subst. = 0.1080 g H_2O / 0.4565 g CO_2

Ber.: 79.58 % C_2 Gef.: 79.3 % C_2

8.02 % H_2 7.7 % H_2

β. 0.1753 g angew. Substz. = 0.5101 g CO_2 / 0.1200 g H_2O

Ber.: 79.58 % C_2 Gef.: 79.36 % C_2

8.92 % H_2 7.6 % C_2

γ. 0.1549 g angew. Substz. = 0.1114 g H_2O

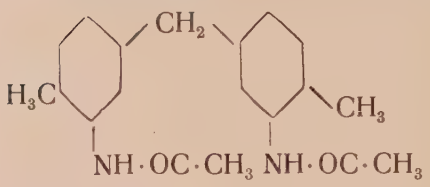
Gef.: 8.05 % H_2 ·; Ber. 8.02 % H_2.

Um gute Resultate zu bekommen, muss die Substanz im Bajonettrohr, gemischt mit feinem CuO verbrannt werden.

Vermischt man die beiden Amine und bestimmt den Schmelzpunkt, so liegt derselbe ebenfalls bei 72—74°.

Die Ausbeute an Aminen ist in keinem Falle eine gute.

Diacetyldiaminoditolylmethan.



1. Umwandlung des aus Ditolylmethan erhaltenen Amins in die Diacetylverbindung.

Das Amin wird in heissem Eisessig gelöst, Essigsäureanhydrid im Überschuss hinzugegeben und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich die Diacetylverbindung in weissen Flocken ab, auf Zusatz von wenig Wasser fällt sie sofort reichlich aus. Umkristallisieren aus verd. Eisessig oder verd. Alkohol.

Farblose Nädelchen in morgensternförmiger Anordnung; F. P. 264—265° (unk.)

Analyse:

N-bestimmung:

0.1739 g angew. Subst.

v = 14.2 ccm; b = 742.0 mm; t = 19°.

Berechnet: 9.03 N_2

Gefunden: 9.12 % N_2.

2. Umwandlung des anderen Amins in die Diacetylverbindung:

geschieht analog wie oben angegeben.

Feine, farblose Nädelchen; F. P. 262°—264° (unk.)

Analyse:

0.1231 g angew. Subst.

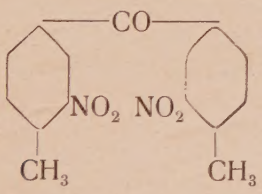
v = 10.2 ccm; b = 737.0 mm; t = 19°.

Berechnet: 9.03 % N_2; Gefunden: 9.19 % N_2.

Die Überführung der Amine in die Diacetylverbindungen verläuft in beiden Fällen nahezu quantitativ.

Obwohl beide Diacetylverbindungen nicht ganz den gleichen Schmelzpunkt zeigen, müssen sie doch als identisch betrachtet werden, da sie den gleichen Habitus zeigen; ein Mischpröbchen aus beiden ergibt keine Depression des Schmelzpunktes, sondern schmilzt bei 263°—264°.

Dinitroditolylketon.



Zur Oxydation kann nur reines bei 170° schmelzendes Dinitroprodukt gebraucht werden.

Die Oxydation wird mit CrO_3 ausgeführt.

2 g Nitroprodukt werden in 30 g Eisessig gelöst und in die heisse Lösung die 3—4fache Menge in Essigsäure gelöster CrO_3 zutropfen lassen. Die Flüssigkeit wird hiebei 7—8 Stunden lang auf dem Asbestteller erhitzt und wenig verd. H_2SO_4 hinzugegeben. Ist alle Chromsäure eingetragen und hat sich die Lösung tief dunkelgrün gefärbt, so lässt man einige Stunden stehen. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle werden dann abfiltriert, zuerst mit warmem Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen. — Es konnte in der ammoniakalischen Flüssigkeit nur wenig entstandene Säure ausgefällt werden.

Die Kristalle zeigen in der Regel noch eine schwache Grünfärbung. Zur Reinigung werden sie in Benzol ge-

löst, mit Ligroin die Verunreinigungen abgeschieden und aus der klaren Lösung der Körper mit Petroläther ausgefällt. An den Wandungen des Gefässes setzen sich schön ausgebildete Kristallnadeln an, deren Abscheidung aber nur langsam erfolgt. — Es ist schwer einen Körper von brauchbarem Schmelzpunkt zu bekommen, da das Oxydationsprodukt noch stark mit unverändertem Dinitroditolylmethan verunreinigt zu sein scheint. Nach öfterem fraktioniertem Kristallisieren aus Ligroin erhält man farblose Kristalle vom F. P. 144—146°, die wohl mit dem bekannten [1]) Dinitroditolylketon identisch sein dürften. Die Kristalle lösen sich leicht in Aceton, Eisessig, Alkohol; schwer in Ligroin, Petroläther.

Die Ausbeute an Keton ist keine allzureiche; da beim zu langen Oxydieren viel zersetzt wird. Oxydiert man hingegen nur kurze Zeit, so wird der grösste Teil des angewandten Dinitroditolylmethans nicht angegriffen.

Die Oxydation des Nitrokörpers mit Kaliumpermanganat, wobei beide in Aceton gelöst sind, gestaltet sich äusserst langwierig und verläuft nur sehr unvollständig.

Da der Schmelzpunkt des dargestellten Dinitroditolylketons noch nicht scharf war und die Trennung von dem verunreinigenden unangegriffenen Ditolylmethan schwierig durchzuführen ist, wurde von einer Analyse der Substanz abgesehen.

Es muss auffallen, dass das so erhaltene Dinitroditolylketon bei 144° schmilzt, also einen tieferliegenden Schmelzpunkt wie der oxydierte Kohlenwasserstoff zeigt.

---

1) Ann. chem. 271. 6; Gaz. chim. 21. 99.

Die Analysen sind berechnet nach den Atomgewichtstafeln vom Jahre 1910.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. O. Fischer ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle diesem meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Adam Gross, königl. bayr. Staatsangehöriger und evangelisch-lutherischer Konfession, bin geboren am 16. Juni 1883 zu Kulmbach als Sohn des Hauptlehrers Veit Gross und seiner Ehefrau Johanna, geb. Besold. Zunächst besuchte ich die Realschule meiner Vaterstadt, welche ich im J. 1899 absolvierte. Alsdann trat ich an das Realgymnasium Nürnberg über und bestand daselbst im Jahre 1902 die Reifeprüfung. Nun widmete ich mich dem Studium der Forstwissenschaft und bezog zu dem Ende im Herbst 1902 die k. forstliche Hochschule zu Aschaffenburg. Nachdem ich hier im Jahre 1904 die vorgeschriebenen Examina abgelegt hatte, begab ich mich zu meiner weiteren forstlichen Ausbildung an die Universität München. Nach vorschriftsmässigem viersemestrigem Studium daselbst unterzog ich mich mit Erfolg im Juli 1906 der theoretischen Schlussprüfung für die bayr. Forstkandidaten. Als nunmehriger bayr. Forstverwaltungsdienstadspirant (Forstpraktikant) praktizierte ich vom August 1906 bis Ostern 1907 an den Forstämtern Stadtsteinach i./Frkw. und Kulmbach.

Sommersemester 1907 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen, legte im Jahre 1908 die beiden Verbandsprüfungen ab und fertigte im Laufe des Jahres 1909 vorliegende Dissertationsarbeit unter der Leitung des Herrn Professors Dr. O. Fischer an.